(11)Publication number:

06-279646

(43)Date of publication of application: 04.10.1994

(51)Int.CI.

CO8L 33/12

CO8L 53/02

(21)Application number : 05-068179

(71)Applicant: NIPPON STEEL CHEM CO LTD

NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing:

26.03.1993

(72)Inventor: YAMAOKA IKURO

TANAKA TOSHIMASA

SAITO KEIICHI KIMURA MASAO

(54) TRANSPARENT HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having excellent transparency and heat resistance and favorable balance of rigidity and toughness by blending a methyl methacrylate– α –methylstyrene–based copolymer with specific two kinds of styrene–diene block copolymers.

CONSTITUTION: The objective composition comprises mainly 30–1wt.% of a block copolymer composed of (A) 70–99wt.% of a methyl methacrylate– α – methylstyrene–based copolymer consisting of 60–75wt.% of a methyl methacrylate unit, 10–40wt.% of an α –methylstyrene unit and 0–30wt.% of a styrene unit and (B) 30–1wt.% of a block copolymer made up of (i) 50–99wt.% of a styrene–diene block copolymer (block copolymer for short) consisting of 70–95wt.% of a conjugated diene unit and 30–5wt.% of a styrene unit and (ii) 50–1wt.% block copolymer consisting of 35–65wt.% conjugated diene unit and 65–35wt.% of a styrene unit and has difference in refractive index between the component A and the component (i) of \leq 0.01. The component A is preferably produced by bulk polymerization method free from admixture of impurities in the copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279646

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51) Int. Cl. 5

識別記号

FΙ

CO8L 33/12

LJC

7921-4J

53/02 LLY 7308-4J

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平5-68179

(22)出願日

平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座5丁目13番16号

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 山岡 育郎

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日

本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 田中 利昌

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日

本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74)代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】透明な耐熱性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 メタクリル酸メチルー α ーメチルスチレン系 共重合体(以下、 $MS\alpha$ 系樹脂という)の透明性を失わ ずに、耐熱性に優れ、剛性と靭性のパランスの取れた樹 脂組成物を提供する。

【構成】 メタクリル酸メチル単位 $60 \sim 75$ 重量%、 $\alpha -$ メチルスチレン単位 $10 \sim 40$ 重量%及びスチレン単位 $0 \sim 30$ 重量%からなるMS α 系樹脂 (A) $70 \sim 99$ 重量%と、スチレンー共役ジエンブロック共重合体 (B) $30 \sim 1$ 重量%とを主体とする組成物であり、前記 (B) のうち $50 \sim 99$ 重量%が共役ジエン単位 $70 \sim 95$ 重量%及びスチレン単位 $30 \sim 5$ 重量%からなる共役ジエン比率の高いスチレンー共役ジエンブロック共重合体 (B-1) であり、残りの $50 \sim 1$ 重量%が共役ジエン単位 $65 \sim 35$ 重量%からなるスチレンー共役ジエンブロック共重合体 (B-2) であり、(A) と (B-1) の屈折率差が実質的に 0.01 以内である透明な耐熱性樹脂組成物である。

【効果】 耐熱性、剛性、靭性のバランスの取れた透明 なMS α 系樹脂組成物を提供することができる。

【特許請求の範囲】

メタクリル酸メチル単位60~75重量 【請求項1】 %、α-メチルスチレン単位10~40重量%及びスチ レン単位0~30重量%からなるメタクリル酸メチルー α-メチルスチレン系共重合体(A)70~99重量% と、スチレン-共役ジエンプロック共重合体(B)30 ~1重量%とを主体とする組成物であり、前記(B)の うち50~99重量%が共役ジエン単位70~95重量 %及びスチレン単位30~5重量%からなる共役ジエン 比率の高いスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B 10 -1) であり、残りの50~1重量%が共役ジエン単位3 5~65重量%及びスチレン単位65~35重量%から なるスチレン-共役ジエンプロック共重合体(B-2)で あり、(A)と(B-1)の屈折率差が実質的に0.01 以内であることを特徴とする透明な耐熱性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性に優れ、強度、 剛性と靭性のバランスの取れた透明な耐熱性熱可塑性樹 -α-メチルスチレン系共重合体(以下、MSα系樹脂 と略称する)と、該ΜSα系樹脂との屈折率差が0.0 1以内で共役ジエン比率の高いスチレン-共役ジエンブ ロック共重合体(以下、B-1樹脂と略称する)、及び他 のスチレン-共役ジエンプロック共重合体(以下、B-2) 樹脂と略称する) から基本的に構成される熱可塑性樹脂 組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】MSα系樹脂は、耐熱性、剛性に優れた 透明な熱可塑性樹脂であるが、靭性が低いために用途が 制限されている。このような樹脂の特性、特に靭性を改 善するためには、樹脂中に粒状、網目状、ハニカム状等 の形で他のゴム成分や延性樹脂成分を導入する(アロイ 化する) (G. Menges, Makromol. Chem., Macromol. Sy mp., 23, 13(1989)] のが最良の方法であるが、その際 にもとのMSα系樹脂の透明性を失わないようにするた めには、導入成分の大きさを可視光が散乱しない程度に まで微細にするか、又は、MSα系樹脂と同様の屈折率 を有する透明な樹脂を導入成分として用いる必要があ

【0003】前者の場合、MSα系樹脂と相溶性の良い 樹脂を導入成分として用いたり、相溶化剤を第三成分と して加えると良いが、これまでに成功例は見出されてい ない。例えば、MSα系樹脂と比較的相溶性の良いポリ カーボネートを導入成分として用いることにより靭性は 改善されるが、透明性が失われてしまう〔特開平2-2849 49号公報:山本敏浩、齋藤圭一及び木村正生、高分子加 工40(2), 35(1991)、M. Nishimoto, H. Keskkula and D. R. Paul, Polymer, 32(7), 1274(1991)] .

【0004】また、後者の場合、MSα系樹脂と屈折率 50

が同程度でかつ靭性を効果的に改善できるような導入成 分を見出すことが非常に困難で、これまでの成功例は少 ない。例えば、MSα系樹脂と屈折率が同程度のゴム強 化透明樹脂を導入することにより、MSα系樹脂の透明 性を保持したまま靭性が改善されるが、該ゴム強化透明 樹脂中のゴム含有量が少ないため、その効果は十分とは 言えない。このように、MSα系樹脂の透明性を保持し たまま効果的に靭性を改善するアロイ化技術はこれまで に見出されていない。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、MS α系樹脂の透明性を失わずに、耐熱性に優れ、剛性と靭 性のバランスの取れた樹脂組成物を提供することにあ る。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題 を解決するために鋭意検討した結果、MSα系樹脂、該 ΜSα系樹脂との屈折率差が0.01以内で共役ジエン 比率の高いスチレンー共役ジエンプロック共重合体(B 脂組成物に関する。更に詳しくは、メタクリル酸メチル 20 -1樹脂)、及び前記MSα系樹脂とB-1樹脂との相溶性 を高める役割を果たす他のスチレン-共役ジエンプロッ ク共重合体(B-2樹脂)から基本的に構成される樹脂組 成物が、MSα系樹脂の優れた透明性と耐熱性、剛性を 保持したまま高靭性となることを見出し、本発明を完成 した。

> 【0007】すなわち、本発明は、メタクリル酸メチル 単位60~75重量%、α-メチルスチレン単位10~ 40重量%及びスチレン単位0~30重量%からなるメ タクリル酸メチルーαーメチルスチレン系共重合体

(A:MSα系樹脂) 70~99重量%と、スチレン-共役ジエンブロック共重合体(B)30~1重量%とを 主体とする組成物であり、前記スチレン-共役ジエンプ ロック共重合体のうち50~99重量%が共役ジエン単 位70~95重量%及びスチレン単位30~5重量%か らなる共役ジエン比率の高いスチレン-共役ジエンプロ ック共重合体(B-1樹脂)であり、残りの50~1重量 %が共役ジエン単位35~65重量%及びスチレン単位 65~35重量%からなるスチレン-共役ジエンプロッ ク共重合体(B-2樹脂)であり、MSα系樹脂(A)と (B-1) の屈折率差が実質的に0.01以内であること を特徴とする透明な耐熱性樹脂組成物である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で 用いるΜSα系樹脂は、塊状重合、溶液重合、乳化重 合、懸濁重合の何れによって重合したものでもよい。ま た、重合時に有機過酸化物、アゾ系化合物を重合開始剤 として用いる開始剤重合、開始剤を用いない熱重合の何 れで重合したものでもよい。好ましくは、共重合体に不 純物の混入しない塊状重合法が用いられる。また、共重 合体の粘度が高い場合には、少量の溶媒を添加して重合 を行なうことも可能である。この場合溶媒としては、通 常のラジカル重合で用いられる不活性溶媒が好ましく、 例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等が用いら れる。

【0009】本発明で用いるMSα系樹脂は、透明性の 指標となる全光線透過率 (ASTM D1003に準拠) が85% 以上、耐熱性の指標となる荷重たわみ温度 (ASTM D648 に準拠、曲げ応力18.5 kgf/cm¹にて測定)及びビカット 軟化温度 (ASTM D1525に準拠) がそれぞれ110℃以 上、130℃以上、剛性の指標となる曲げ弾性率 (ASTM D790 に準拠) 及び引張弾性率 (ASTM D638 に準拠) が それぞれ25000 kgf/cm²以上、18000 kgf/cm² 以上であるという物性条件をすべて満たすものが好まし い。該MSα系樹脂の全光線透過率が85%より低い場 合は、得られる樹脂組成物の透明性が不十分となる。該 MSα系樹脂の荷重たわみ温度、ピカット軟化温度がそ れぞれ110℃、130℃より低い場合は、得られる樹 脂組成物の耐熱性が不十分となる。曲げ弾性率、引張弾 性率がそれぞれ25000 kgf/cm²、18000 kgf/c m'より低い場合は、得られる樹脂組成物の剛性が不十分 となる。

【0010】MS α 系樹脂の重量平均分子量は、3~2 0万のものを用いることができるが、好ましくは5~1 5万、更に好ましくは7~13万のものを用いるのがよい。重量平均分子量が3万より小さいとMS α 系樹脂の耐熱性や剛性が低下し、荷重たわみ温度が110℃以上、ビカット軟化温度が130℃以上、曲げ弾性率が25000 kgf/cm²以上、引張弾性率が18000 kgf/cm²以上という条件を満たすことができない。重量平均分子量が20万を越えるとMS α 系樹脂の溶融粘度が高くなりすぎて溶融混練や成形が困難となるだけでなく、熱30分解し易くなる。

【0011】また、該MSα系樹脂の組成は、メタクリ ル酸メチル単位60~75重量%、α-メチルスチレン 単位10~40重量%及びスチレン単位0~30重量% であるが、好ましくはメタクリル酸メチル単位60~7 0 重量%、α-メチルスチレン単位10~30 重量%及 びスチレン単位5~20重量%である。メタクリル酸メ チル単位が60重量%より少ないと、MSα系樹脂に十 分な耐熱性が発現せず、荷重たわみ温度が110℃以 上、ピカット軟化温度が130℃以上という条件を満足 40 できない。また、メタクリル酸メチル単位が75重量% を越えると、多くの場合ΜSα系樹脂の屈折率が1.5 1以下となり、B-I樹脂との屈折率差を実質的に0.0 1以内に抑えることができず、得られる樹脂組成物の透 明性が低下する。 α-メチルスチレン単位が10重量% より少ないと、MSα系樹脂に十分な耐熱性が発現せ ず、荷重たわみ温度が110℃以上、ピカット軟化温度 が130℃以上という条件を満足できず、反対に、40 重量%を越えると、溶融混練や成形の際に熱分解を起こ

性が低下し、荷重たわみ温度が110 \mathbb{C} 以上、ビカット軟化温度が130 \mathbb{C} 以上、曲げ弾性率が25000 kgf/cm 以上、引張弾性率が18000 kgf/cm 以上という条件を満たすことができない。

【0012】なお、該MSα系樹脂には、少量の第三成分、例えばα-メチルスチレンとスチレンを除く芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、メタクリル酸メチル以外の(メタ)アクリル酸(エステル)系単量体、マレイミド系単量体等から誘導された単位を含んでいても差しつかえないが、全光線透過率が85%以上、荷重たわみ温度が110℃以上、ビカット軟化温度が130℃以上、曲げ弾性率が25000 kgf/cm²以上、引張弾性率が18000 kgf/cm²以上であるという物性条件をすべて満たす範囲にとどめることがよい。

【0013】α-メチルスチレンとスチレンを除く芳香 族ピニル系単量体の具体例としては、p-メチルスチレ ン、ピニルトルエン、クロロスチレン、プロモスチレン 等が挙げられる。シアン化ビニル系単量体の具体例とし ては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、ま 20 た、メタクリル酸メチル以外の (メタ) アクリル酸 (エ ステル) 系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタ クリル酸、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリ ル酸プロピル、(メタ) アクリル酸 n - プチル、(メ タ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 t - ブ チル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) ア クリル酸ベンジル等が挙げられる。マレイミド系単量体 の具体例としては、マレイミド、N-メチルマレイミ ド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、 N-t-プチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイ ミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。

【0014】本発明で用いられるスチレン-共役ジエン ブロック共重合体(B)には、2種類の樹脂(B-1樹 脂、B-2樹脂)を用いる。これらは、一般に、アニオン リビング重合法等によって製造したものを用いるが、他 の公知の製造方法により製造したものを用いてもよい。 ここで述べる共役ジエンの具体例としては、1,3-ブ タジエン、2-メチル-1,3-プタジエン、2,3-ジメチルー1、3ープタジエン、1、3ーペンタジエ ン、1、3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらは一 種だけでなく二種以上の混合物であってもよい。なお、 該スチレン-共役ジエンプロック共重合体には、少量の 第三成分、例えばスチレン以外の芳香族ピニル系単量 体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸(エ ステル) 系単量体、マレイミド系単量体等から誘導され た単位を含んでいても差しつかえないが、全光線透過率 が85%以上、B-I樹脂の場合には更に破断点伸び率が 800%以上という物性条件を満たす範囲にとどめるこ とがよい。

重量%を越えると、溶融混練や成形の際に熱分解を起こ 【0015】スチレン以外の芳香族ビニル系単量体の具し易く、生成した低分子量物のために樹脂の耐熱性や剛 50 体例としては、α-メチルスチレン、p-メチルスチレ

【0016】B-1樹脂の組成は、共役ジエン単位 $70\sim$ 95重量%及びスチレン単位 $30\sim$ 5重量%であるが、好ましくは共役ジエン単位 $75\sim$ 85重量%及びスチレン単位 $25\sim$ 15重量%である。共役ジエン単位が70重量%より少ないと、多くの場合、該B-1樹脂の屈折率が $1.54以上となり、MS<math>\alpha$ 系樹脂(A)との屈折率 20差を実質的に0.01以内に抑えることができず、得られる樹脂組成物の透明性が低下する。共役ジエン単位が95重量%を越えるとB-2樹脂との十分な相溶性、即ち界面での接着性が得られず、樹脂組成物の靭性が改善されない。

【0017】B-2樹脂の組成は、共役ジエン単位35~65重量%及びスチレン単位65~35重量%である。B-2樹脂の共役ジエン単位が35重量%より少ないと、B-1樹脂とB-2樹脂の屈折率差が大きくなり得られる組成物が不透明になる。B-2樹脂の共役ジエン単位が35重量%より少ない場合、あるいは65重量%より多い場合には、B-2樹脂のミクロ構造は、共役ジエン相とスチレン相とが交互に積層したラメラ構造にならないことが多く [M. Shen and H. Kawai, AIChE Journal, 24(1), 1(1978)〕、このB-2樹脂がMSα系樹脂とB-1樹脂の間に介在しても、両者の間の相溶性を高める役割を果たせず、得られる樹脂組成物の靭性が改善されない。

【0018】 $MS\alpha$ 系樹脂とスチレン-共役ジエンプロック共重合体の配合割合は、 $MS\alpha$ 系樹脂が $70\sim99$ 重量%、好ましくは $75\sim95$ 重量%であるのがよい。 $MS\alpha$ 系樹脂の割合が70 重量%未満の場合には得られる樹脂組成物の耐熱性が不十分となり、99 重量%を越える場合には組成物の靭性が不十分となる。該プロック共重合体のうちB-1樹脂とB-2樹脂の配合割合は、B-1樹脂が $50\sim99$ 重量%、好ましくは $70\sim95$ 重量%がよい。B-1樹脂の割合が50 重量%未満の場合は得られる樹脂組成物の透明性が不十分となり、99 重量%を越える場合は界面での接着性が不十分で、樹脂組成物の靭性が改善されない。

【0019】MSα系樹脂、B-1樹脂及びB-2樹脂をプ 50

レンドする方法としては、公知の種々のブレンド方法を採用可能であるが、溶融混練や溶液ブレンド法が好ましい。溶融混練に使用する混練機は、ロール、バンバリミキサ等の各種インターナルミキサ、各種スクリュ式押出機、その他のミキサである。直接の溶融混練が困難な場合、例えば混練する樹脂の溶融粘度が著しく異なる場合等には溶液プレンド法を用いる。すなわち、分散媒にプレンドする樹脂を溶解してから十分に攪拌し、その分散状態を損なうことなく樹脂を分散媒から分離すればよい

【0020】本発明の樹脂組成物には、その優れた透明 性、靭性及び耐熱性を低下させない範囲で、混練や溶液 プレンドの際に他の樹脂を添加することができる。これ らは、例えば (メタ) アクリル酸 (エステル) 系単量体 と芳香族ビニル系単量体を含む単量体混合物の共重合体 (MSα系樹脂を除く) や、シアン化ビニル系単量体と 芳香族ビニル系単量体を含む単量体混合物の共重合体等 である。これらの共重合体の製造に用いる芳香族ビニル 系単量体の具体例としては、スチレン、α-メチルスチ レン、p-メチルスチレン、ピニルトルエン、クロロス チレン、プロモスチレン等が挙げられる。また、シアン 化ビニル系単量体の具体例としては、アクリロニトリ ル、メタクリロニトリル等が挙げられ、更に、(メタ) アクリル酸(エステル)系単量体の具体例としては、ア クリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、 (メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピ ル、(メタ) アクリル酸 n-プチル、(メタ) アクリル 酸イソプチル、(メタ)アクリル酸t-プチル、(メ タ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ペ ンジル等が挙げられる。これらの添加用樹脂の製造方法 については、特に制限はなく、例えば乳化重合、懸濁重 合、塊状重合等の公知技術を適用できる。

【0021】更に、本発明の樹脂組成物には、混練や成形の際に種々の配合剤を加えてもよい。熱分解を抑える抗酸化剤として、ヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物等が使用可能であり、その他に、難燃剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等も配合できる。

[0022]

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明 を具体的に説明する。なお、以下の実施例及び比較例に おいて、樹脂の溶融混練と成形には、超小型の混練・射 出成形機(米国カスタム・サイエンティフィック・イン ストルメント社製)を用いた。

【0023】 実施例1~3

重量平均分子量約11.6万、メタクリル酸メチル単位約62重量%、 α -メチルスチレン単位約20重量%のMS α 系樹脂(1)、ブタジエン単位約80重量%のスチレン-共役ジエンブロック共重合体〔旭化成(株)製商品名:タフプレン315、B-1樹脂(1)〕、ブタジエン

単位約60重量%のスチレン-共役ジエンブロック共重合体 (旭化成 (株) 製商品名:タフプレン125、B-2樹脂(I)]を表1に示す重量比で混練機に仕込み、220℃で約5分間溶融プレンド後、ダンベル状の試験片(全長約17mm)を射出成形した。

【0024】試験片が小さく規格(ASTM D1003、JIS K6714)に準拠した全光線透過率測定が困難なため、組成物の透明性は、次のように目視により相対評価した。MSα系樹脂(1)(全光線透過率90%)のダンベル状試験片を評価の基準とし、組成物の試験片の透明性が10基準片と同程度(全光線透過率90%程度と見なせる)であれば◎、僅かに劣るようであれば○、半透明の場合(全光線透過率50%以上と見なせる)は△、不透明の場合には×とした。また、引張特性は、引張試験機(島津製オートグラフ)を用い、引張速度1mm/minにて測定

8 した。引張衝撃特性は、専用の衝撃試験機(米国カスタム・サイエンティフィック・インストルメント社製)を 用い、引張衝撃エネルギーを求めた。ピカット軟化温度

【0025】比較例1~3

実施例1~3で用いたMSα系樹脂(1)、B-1樹脂(1)及びB-2樹脂(1)を表1に示す重量比で混練機に仕込み、220℃で約5分間溶融プレンド後、ダンベル状の試験片(全長約17mm)を射出成形した。実施例1~3の場合と同様にして、組成物の透明性、引張特性、引張衝撃特性、ビカット軟化温度を調べた。測定結果を表1に示す。

は、ASTM D1525に準拠して測定した。測定結果を表1に

[0026]

【表1】

		MSα系樹脂 /B-1樹脂 /B-2樹脂 (重量比)	透明性 #1	引張強 度 (kgf /cm²)	引張弾 性率 (kgf /cm²)	引張破 断伸び (%)	引張衝擊値 (kJ /m²)	ビカット 軟化 温度
実施例	1	90/ 7/ 3	0	726	19300	12	33	128
	2	80/10/10	0	623	16600	18	56	121
	3	70/20/10	0	465	14800	20	66	111
比較例	1	60/30/10	0	345	12000	22	77	92
	2	50/40/10	0	301	9400	98	78	81
	3	100/ 0/ 0	0	788	21800	5	23	130

*1) 樹脂の透明性の目視による4段階評価基準

◎:MSα系樹脂(1)単体の射出成形物 (全光線透過率90%)と同等

○:MSα系樹脂(1)単体の射出成形物より僅かに劣る

△: 半透明 ×: 不透明

【0027】 実施例4~6

重量平均分子量約10万、メタクリル酸メチル単位約6 5重量%及びαーメチルスチレン単位約23重量%のM Sα系樹脂(2)、及び実施例1~3で用いたB-1樹脂 (1)、B-2樹脂(1)を表2に示す重量比で混練機に 仕込み、210℃で約5分間溶融プレンド後、ダンベル 40 状の試験片(全長約17mm)を射出成形した。実施例1~3の場合と同様にして、組成物の透明性、引張特性、引張衝撃特性、ピカット軟化温度を調べた。測定結果を表2に示す。

[0028]

【表2】

•	1	0

		MSα系樹脂 /B-1樹脂 /B-2樹脂 (重量比)	透明性*1	引張強 度 (kgf /cm²)	引張弾 性率 (kgf /cm²)	引張破 断伸び (%)	引張衝 撃値 (kJ /m²)	ビカット 軟化 温度
実施例	4	90/7/3	0	768	20200	12	38	129
	5	80/10/10	0	688	16800	18	55	125
	6	70/20/10	0	577	15900	18	61	116

*1) 樹脂の透明性の目視による4段階評価基準

◎: MSα系樹脂(1)単体の射出成形物 (全光線透過率90%)と同等

〇:MS a 系樹脂(1)単体の射出成形物より僅かに劣る

△:半透明 ×:不透明

【0029】比較例4~5

実施例1~3で用いたMSα系樹脂(1)とB-1樹脂

(1) とを表3に示す重量比で混練機に仕込み、220 ℃で約5分間溶融プレンド後、ダンベル状の試験片(全 長約17㎜)を射出成形した。実施例1~3の場合と同 様にして物性を評価した。結果を表3に示す。

[0030]

【表3】

		MSα系樹脂 /B-1樹脂 (重量比)	透明性*1	引張強 度 (kgf /cm²)	引張弾 性率 (kgf /cm²)	引張破 断伸び (%)	引張衝 撃値 (kJ /m²)	ビカット 軟化 温℃
比	4	80/20	0	573	14200	9	38	117
較例	5	70/30	0	388	10800	10	36	106

*1) 樹脂の透明性の目視による4段階評価基準

◎:MSα系樹脂(1)単体の射出成形物 (全光線透過率90%)と同等

〇:MS a 系樹脂(1)単体の射出成形物より僅かに劣る

△:半透明 ×:不透明

【0031】比較例6~8

実施例1~3で用いたMSα系樹脂(1)とB-1樹脂 (1) 及びブタジエン単位約24.5重量%のスチレン 共役ジエンプロック共重合体〔フィリップス石油社製 商品名:K-レジン KR03、B-2樹脂(2)〕を表4に 示す重量比で混練機に仕込み、220℃で約5分間溶融

ブレンド後、ダンベル状の試験片(全長約17㎜)を射 出成形した。実施例1~3の場合と同様にして物性を評 価した。結果を表4に示す。

[0032]

【表4】

		MSα系樹脂 /B-1樹脂 /KR03樹脂 (重量比)	透明性 *1	引張強 度 (kgf /cm²)	引張弾 性率 (kgf /cm²)	引張破 断伸び (%)	引張衝擊値 (kJ /m²)	ピカット 軟化 温 ℃
比較例	6	90/5/5	Δ	773	20000	9	30	131
	7	80/10/10	×	656	17100	12	45	122
	8	70/20/10	×	592	15200	12	59	113

*1) 樹脂の透明性の目視による 4 段階評価基準

⑩: MSα系樹脂(1)単体の射出成形物(全光線透過率90%)と同等

〇:MS a 系樹脂(1)単体の射出成形物より僅かに劣る

△:半透明 ×:不透明

12

【0033】実施例1~3 (表1) 及び実施例4~6

(表 2) より、本発明で得られる樹脂組成物は、MS α 系樹脂と同程度の透明性を有するだけでなく、十分な耐熱性、剛性、靭性を併せ持っていることがわかる。一方、比較例 $1\sim3$ (表 1) より、MS α 系樹脂の含有量が 7 0 重量%を下回る場合、MS α 系樹脂のみの場合にはそれぞれ耐熱性、靭性が不十分なことがわかる。比較例 $4\sim5$ (表 3) より、B-2樹脂を組成物中に含まない場合には、MS α 系樹脂とB-1樹脂との間に良好な接着性が得られないため、靭性が不十分となることがわかる。また、比較例 $6\sim8$ (表 4) より、B-2樹脂の代わりに共役ジエン単位が 3 5 重量%を下回るスチレンー共役ジエンブロック共重合体を用いた場合には、得られる

組成物が不透明であることがわかる。

[0034]

【発明の効果】以上説明したように、メタクリル酸メチルーαーメチルスチレン系共重合体と、該共重合体との 屈折率差が 0.01以内で共役ジエン比率の高いスチレンー共役ジエンプロック共重合体及び他のスチレンー共役ジエンプロック共重合体とを組み合わせることにより、メタクリル酸メチルーαーメチルスチレン系共重合体の透明性を失わずに耐熱性、剛性、靭性の優れた樹脂 10 組成物を得ることができるため、メタクリル酸メチルーαーメチルスチレン系共重合体の工業的な用途拡大に寄与できる。

フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 圭一

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日 本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 木村 正生

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内